

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10195134 A**

(43) Date of publication of application: **28 . 07 . 98**

(51) Int. Cl

C08F 8/36

C08F 12/06

// C08J 11/28

(21) Application number: **09001650**

(22) Date of filing: **08 . 01 . 97**

(71) Applicant: **SONY CORP**

(72) Inventor: **INAGAKI YASUSHI
WATANABE HARUO
NOGUCHI TSUTOMU**

(54) **METHOD FOR SULFONATION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sulfonation method by which a (waste) polystyrene resin can be sulfonated in a high reactant concentration to stably convert it into a polyelectrolyte.

SOLUTION: In sulfonating a polystyrene resin in a solvent, an alicyclic unsaturated hydrocarbon is added to the reaction system. The alicyclic unsaturated

hydrocarbon used is a six-membered alicyclic unsaturated hydrocarbon (limonene). The amount of addition is 0.01-5wt.% based on the styrene polymer. The alicyclic unsaturated hydrocarbon is sulfonated during the sulfonation of the polystyrene resin, and the sulfonate acts as a surfactant for the product slurry to improve its dispersibility. As a result, the sulfonation reaction can be stably performed even when the reactant concentration is high during the sulfonation.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-195134

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 8/36

C 0 8 F 8/36

12/06

12/06

// C 0 8 J 11/28

C E T

C 0 8 J 11/28

C E T

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-1650

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月8日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 稲垣 靖史

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 渡辺 春夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 野口 勉

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 スルホン化方法

(57) 【要約】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系ポリマーを含む樹脂を溶媒中でスルホン化する際に、脂環式不飽和炭化水素を所定量存在させることを特徴とするスルホン化方法。

【請求項2】 上記スチレン系ポリマーがスチレンユニットをユニットトータルの30モル%以上含有し、且つ樹脂全体の20重量%以上含有されていることを特徴とする請求項1記載のスルホン化方法。

【請求項3】 上記スチレン系ポリマーを含む樹脂が使用済み廃材であることを特徴とする請求項1記載のスルホン化方法。

【請求項4】 上記脂環式不飽和炭化水素が、六員環状の脂環式不飽和炭化水素であることを特徴とする請求項1記載のスルホン化方法。

【請求項5】 上記脂環式不飽和炭化水素をスチレン系ポリマーに対して0.01～5重量%存在させることを特徴とする請求項1記載のスルホン化方法。

【請求項6】 上記スチレン系ポリマーを含む樹脂が予め脂環式不飽和炭化水素を含有するものであることを特徴とする請求項1記載のスルホン化方法。

【請求項7】 上記スチレン系ポリマーを含む樹脂が発泡スチロールを脂環式不飽和炭化水素で収縮し回収したものであることを特徴とする請求項6記載のスルホン化方法。

【請求項8】 上記脂環式不飽和炭化水素がリモネンであることを特徴とする請求項7記載のスルホン化方法。

【請求項9】 上記スチレン系ポリマーを含む樹脂が無機顔料を含有することを特徴とする請求項1記載のスルホン化方法。

【請求項10】 上記無機顔料が、カーボンブラック及び／又は酸化チタンであることを特徴とする請求項8記載のスルホン化方法。

【請求項11】 上記無機顔料がスチレン系ポリマーを含む樹脂に対して0.01～10重量%含有されていることを特徴とする請求項8記載のスルホン化方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリスチレン系ポリマーのスルホン化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリスチレンは、安価で軽量であり、電気的特性や剛性、耐水性等の特性に優れるため、包装材や緩衝材（発泡スチロール）、電化製品や自動車の匡体及び各種部品材料等の樹脂材料として多用されている。

【0003】 そのため、ポリエチレンに代表されるポリオレフィン系樹脂と並んで汎用性樹脂として多量に生産されている。

【0004】 このような状況の中で、ポリスチレン系樹脂のさらなる用途拡大が期待されており、より付加価値の高い物への変換が検討されている。

【0005】 一方、ポリスチレン系樹脂の生産量の増加に伴い、使用後のゴミとしての廃材の発生量も年々増加するところとなり、近年、地球環境保全の関心の高まりから、これら廃材の有効利用についてのニーズが高まってきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ポリスチレン系樹脂を、構造材料以外の付加価値の高い用途に用いる方法としては、ポリスチレン系樹脂を化学的に修飾して廃水処理用の高分子凝集剤やセメント用混和剤、紙用添加剤、磁性粉用分散剤、イオン交換樹脂等に改質する技術が提案されている。

【0007】 この技術は、溶剤中でポリスチレン系樹脂のスルホン化を行い、高分子電解質に改質するというものである。

【0008】 しかしながら、この反応系では、反応中に生成物であるスルホン化ポリスチレンが溶媒中にスラリー状で析出してくるため、反応の進行と共に攪拌機に機械的な負荷がかかるという現象が生じている。

【0009】 このような状況から、生産効率の向上のために、反応濃度を高く出来る技術が望まれている。

【0010】 本発明は、このような実情に鑑みて提案されたものであり、ポリスチレン系樹脂のスルホン化技術を改善することを目的とする。具体的には、ポリスチレン系樹脂（廃材）を、高濃度でスルホン化を行うことができ、安定に高分子電解質に改質することが可能なスルホン化方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の課題を克服せんものと鋭意研究を重ねた結果、溶媒中でポリスチレン系樹脂をスルホン化する際に、脂環式不飽和炭化水素を反応系に添加することで、高濃度でのスルホン化反応が可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】 すなわち、本発明は、スチレン系ポリマーを含む樹脂を溶媒中でスルホン化する際に、脂環式不飽和炭化水素を所定量存在させることを特徴とするものである。

【0013】 脂環式不飽和炭化水素は、ポリスチレン系樹脂のスルホン化反応時にスルホン化され、これが生成物であるスラリーに対して界面活性剤として働き、スラリーの分散性が改善される。

【0014】 その結果、スルホン化反応時の反応濃度を上げても、安定にスルホン化反応が進行する。

【0015】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】 本発明において、処理対象となるスチレン系ポリマーを含む樹脂（以下、ポリスチレン系樹脂と称する。）としては、スチレン構造を含む樹脂が、樹脂全体の20重量%以上含まれており、しかも、スチレン構

造を含む樹脂中に、スチレンユニットがユニットトータルの30モル%以上含有するものであれば良い。

【0017】すなわち、ポリスチレン単独、もしくはスチレンと他のモノマーとの共重合体や、これらのものと他のポリマーとのアロイやブレンド物が本発明の対象となる。なお、ポリスチレン系樹脂は、使用済みのものでも良く、顔染料や安定剤、難燃剤、可塑剤、充填剤、その他補助剤等の添加剤を含んでも良い。

【0018】特に、地球資源の有効利用の観点から、使用済みの樹脂を本発明の原料として使用することが望ましい。また、使用済み樹脂廃材とバージン材料との混合物であっても良い。

【0019】具体的な材料としては、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、スチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル、スチレン-(メタ)アクリル酸、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル(炭素数1~4の脂肪族炭化水素)、スチレン-アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸エステル(炭素数1~4の脂肪族炭化水素)、スチレン-ブタジエン-(メタ)アクリル酸エステル(炭素数1~4の脂肪族炭化水素)、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-無水イタコン酸等のスチレン系ポリマーが挙げられる。

【0020】これらの中で、スチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸エステル(炭素数1~4の脂肪族炭化水素)、スチレン-ブタジエン-(メタ)アクリル酸エステル(炭素数1~4の脂肪族炭化水素)が好ましく、さらに好ましくは、スチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル、スチレン-無水マレイン酸である。

【0021】上記スチレン系ポリマーは、単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、他のポリマーとの混合物であってもよい。

【0022】上記スチレン系ポリマーとアロイやブレンドを行う他の樹脂としては、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリアミド(ナイロン)、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。これらの中で好ましくは、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネートである。

【0023】なお、これらの樹脂はポリスチレン系樹脂に含まれていなくともよく、1種類以上、複数種含まれている混合物であってもよい。

【0024】ただし、これら他の樹脂の含有量は、樹脂重量全体に対して、80重量%未満、好ましくは70重量%未満である。これら他の樹脂の含有量が多くなると、スルホン化反応が阻害されることになり、高分子電

解質の特性が損なわれる。

【0025】上記ポリスチレン系樹脂の分子量も任意であるが、通常は100~5000000程度、好ましくは200~1000000程度である。

【0026】以上のようなポリスチレン系樹脂は、新規に作成された材料であってもよいが、工場や販売店、家庭等からの排出物(いわゆる廃材)であってもよい。なお、使用済みのポリスチレン系樹脂としては、家庭等からの一般廃棄物よりは、工場や販売店等から回収されたものの方が比較的組成が揃ったものが多いため望ましい。

【0027】特に、発泡スチロールを脂環式不飽和炭化水素、例えばリモネンで収縮して回収した廃材に適用すれば、スルホン化の際に新たに脂環式不飽和炭化水素を加える必要がなく、発泡スチロールの回収から再利用化までを一貫したシステムで実現することができる。

【0028】発泡スチロールの収縮剤としては、リモネンの他、酢酸イソアミル、プロピオン酸ベンジル、酪酸エチル等も使用可能であるが、リモネンを用いた場合には、これをそのままスルホン化反応においても利用するため、有利である。最も好ましくは、リモネンに対して1~6体積%のエタノールを添加した液体組成物である。

【0029】ポリスチレン系樹脂の改質方法としては、上記ポリスチレン系樹脂にスルホン酸基、もしくはスルホニウム塩基を置換基として導入することで、高分子電解質とすることができる。

【0030】スルホン酸基もしくはスルホニウム塩基を導入する方法としては、ポリスチレン系樹脂を有機溶媒中に溶解または分散させたものに、スルホン化剤を添加してスルホン化反応を行った後、それぞれ水や塩基性水溶液を添加すればよい。

【0031】スルホン化剤としては、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、濃硫酸が挙げられる。これらスルホン化剤は、それぞれ単独で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0032】また、その添加量としては、ポリスチレン系樹脂中のスチレンを含む芳香族ユニットに対して、40~200モル%を使用するのが好適であり、さらに好ましくは、50~100モル%の範囲である。

【0033】添加量がこれより少ないと、スルホン化度が低くなり、高分子電解質としての特性は得られなくなる。逆に、多すぎる場合には、スルホン架橋が生じ易くなり、反応が不均一になったり、反応系中に硫酸塩等の副生成物が多量に残留してしまうことになる。

【0034】上記スルホン化剤はルイス塩基と併用しても良い。ルイス塩基としては、アルキルフォスフェート(トリエチルフォスフェート、トリメチルフォスフェート)、ジオキサン、無水酢酸、酢酸エチル、パルチミン酸エチル、ジエチルエーテル、チオキサン等が挙げられ

る。

【0035】これらルイス塩基の添加量は、ポリスチレン系樹脂中のスチレンユニットに対して、1～200モル%、好ましくは、2～100モル%である。なお、ルイス塩基の添加量が少ないと、スルホン化反応中にゲル化物が発生し易くなり、多いとスルホン化反応自体が進行し難くなり収率が低下する。

【0036】上記スルホン化反応時に用いられる反応溶媒としては、炭素数1～2の脂肪族ハロゲン化炭化水素（好ましくは1，2-ジクロロエタン、クロロホルム、ジクロロメタン、1，1-ジクロロエタン）、脂肪族環状炭化水素（好ましくは、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン）、ニトロメタン、ニトロペンゼン、二酸化イオウである。

【0037】なお、これら溶媒は、そのもの単体で用いても良いし、複数混合して用いても良い。上記溶媒内での混合においては、その混合比率は特に制限は無い。

【0038】または他の溶媒と複数混合しても良い。混合して用いることが可能な溶媒としては、パラフィン系炭化水素（炭素数1～7）、アセトニトリル、二硫化炭素、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1，2-ジメトキシエタン、アセトン、メチルエチルケトン、チオフェン等が挙げられる。これらのものの中で好ましくは、パラフィン系炭化水素（炭素数1～7）、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリルである。これら他の溶媒との混合比率は、特に限定しない。

【0039】また、上記反応に一度使用した溶媒は、反応終了後、抜き取りや蒸留等の方法により回収して再度反応に使用しても良い。

【0040】上記スルホン化反応の温度は、0～100℃、好ましくは、15～80℃である。温度がこの範囲より低いとスルホン化反応が進行しにくくなり収率が低下する。

【0041】スルホン化反応の時間（ただしスルホン化剤の滴下時間は含まない）は、10分～10時間、好ましくは、30分～5時間である。

【0042】スルホン化反応系におけるポリマー濃度は、0.1～50重量%で、好ましくは、5～40重量%である。濃度がこの範囲より低いと生産効率やポリマーへのスルホン基の導入率が低下する。また、濃度が高いと反応系の攪拌が困難になったり、スルホン架橋の副反応が生成し易くなる。

【0043】本発明は、上記スルホン化時に反応系中に析出する生成物であるスラリーを均一に分散させることを可能とするものである。そのため、反応濃度を向上させることが出来る。本発明では、脂環式不飽和炭化水素をスルホン化反応系に存在させることにより、生成物スラリーの分散剤となる脂環式不飽和炭化水素のスルホン化物を生成させるものである。

【0044】上記脂環式不飽和炭化水素としては、六員

環状のものが好ましく、具体的には単環式モノテルペン（リモネン、テルピネン等）、二環式モノテルペン（カレン、ピネン、サビネン、カンフェン等）、テルピノレン、シクロヘキセン、モノアルキル（炭素数1～4）シクロヘキセン、テルピネオール等が挙げられる。

【0045】これらの中で、好ましくは、単環式モノテルペン（リモネン、シルベストレン、テルピネン等）、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセンである。

【0046】上記脂環式不飽和炭化水素のスルホン化反応系への添加量は、スチレン系ポリマーに対して0.01～5重量%、好ましくは0.05～1.0重量%である。

【0047】脂環式不飽和炭化水素の添加量がこれより少ないと、スラリーの分散効果は無くなる。また、逆に多すぎる場合には、副生成物の脂環式不飽和炭化水素スルホン化物が多く発生してしまうことになり、品質面（純度の低下）やコスト面で不利になる。

【0048】なお、脂環式不飽和炭化水素は、スルホン化反応前か反応時に添加することが望ましいが、予めポリスチレン系樹脂中に脂環式不飽和炭化水素が含有されているものを原料として用いてスルホン化しても良い。例えば、原料としてリモネンで収縮した発泡スチロールから回収した樹脂再生品を用いた場合、原料中に脂環式不飽和炭化水素が含まれることになる。

【0049】本発明は、脂環式不飽和炭化水素をスルホン化反応時に系中に存在させることで、この化合物がスルホン化され、このものが生成物であるスラリーに対して界面活性剤として働くことにより、スラリーの分散性の向上を図るものである。これにより、スルホン化反応時の反応濃度を上げることが可能となる。

【0050】なお、上記スルホン化反応時に、カーボンブラックや酸化チタン等の無機顔料が反応系に存在すると、さらにスラリーの分散性が向上されるところとなる。また、無機顔料は予め着色剤として樹脂中に含有されているものでも良く、または反応系や反応物中に新たに添加されても良い。ただし、予め樹脂中に含有されているものをスルホン化した方が、添加剤中で均一分散し易いためより望ましい。

【0051】なお、上記無機顔料の反応系中の含有量は、樹脂成分に対して、0.01～10重量%である。含有量が少ないとスラリーの分散効果が低く、逆に高いとスルホン化反応率が低下してしまう。

【0052】以上のようにポリスチレン系樹脂（廃材）をスルホン化した後は、水を加えてポリスチレンスルホン酸とするか、もしくは、以下の塩基性化合物を加えて中和反応を行なうことでポリスチレンスルホン酸塩とする。

【0053】塩基性化合物としては、アルカリ金属（ナトリウム、リチウム、カリウム等）やアルカリ土類金属（マグネシウム、カルシウム等）の酸化物、水酸化物、

炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩等の化合物や、アンモニアや各種（1～3級アルキル）アミン化合物等を、そのまま、もしくは水溶液の状態で反応系中に徐々に添加し、中和処理を完結させる。

【0054】添加量は分子量により異なるが、ポリマー1重量部に対して、0.5～100重量部で、好ましくは1重量部～50重量部である。

【0055】以上の中和処理の後、分液及び／又は蒸留等で分離する。なお、溶媒の残留量を少なくするには、分液後に蒸留することが好ましい。

【0056】なお、上記中和反応時の反応温度は、0～80℃である。

【0057】上記により得られたものは、高分子電解質として種々の高分子薬剤として利用することができる。例えば、排水処理用凝集剤、セメント用混和剤、高吸水性樹脂、紙用表面サイズ剤、電子複写用導電剤、帯電防止剤、石炭-水スラリー用分散剤、イオン交換樹脂、キレート樹脂等に利用することができる。

【0058】

【実施例】以下、具体的な実験例について説明するが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0059】（ポリスチレン系樹脂のスルホン化）ポリスチレン系樹脂として、以下のものを使用した。

【0060】（a）試薬ポリスチレン：分子量Mw＝22万（無機顔料無添加）

（b）ポリスチレン廃材：発泡スチロールをリモネンに溶解したものを、加熱分離機によりリモネンを分離除去した後のポリスチレン（リモネン0.2重量%含有）；分子量Mw＝22万（無機顔料無添加）

（c）ハイインパクトポリスチレン廃材：VHSカセットテープ用ハウジングの廃材。分子量Mw＝20万（カーボンブラック1重量%含有）

なお、（c）については、シュレッダーによる粉碎物を使用した。

【0061】比較例1

リン酸トリエチル2.0gを添加した1,2-ジクロロエタン40gに、ポリスチレン（a）6.0gを添加して溶解させた。

【0062】次に、同溶液を30℃に保ちながら、60%発煙硫酸7.7gを30分かけて滴下した。滴下開始後、約10分で反応系中に多量のスラリーが発生し、滴下終了時には攪拌機（マグネティックスターラー）は反応器底部の塊状のスラリーのため停止した状態となった。

【0063】その後1時間、その状態で熟成を行った。得られたスラリーは、水やアルカリ性水溶液に完全には溶解しなかった。

【0064】実施例1

比較例1と同じ方法でポリスチレン廃材（b）を用いてスルホン化を行った。この際、反応中に析出するスラ

ーは均一に分散しており、反応終了までに攪拌機が停止することはなかった。

【0065】また、得られたスラリーは、水やアルカリ性水溶液に完全に溶解した。得られた高分子電解質の分子量（Mw）は46万であった。

【0066】比較例2

シクロヘキサン30gにリン酸トリエチル0.3gを加えた溶液を、50℃に保った状態で無水硫酸0.35gを加えた。

10 【0067】次にハイインパクトポリスチレン廃材（c）6.0gを、50℃の加熱状態でシクロヘキサン：64gに溶解したものと、無水硫酸4.5gを、同温度に保ち60分かけて同時滴下した。

【0068】この場合も滴下中にスラリーが析出し、滴下終了時には攪拌機が反応器底部の塊状のスラリーのため停止した状態となった。

【0069】その後1時間、その状態で熟成を行った。得られたスラリーは、水やアルカリ性水溶液に完全には溶解しなかった。

20 【0070】実施例2

ハイインパクトポリスチレン廃材（c）を溶解させたシクロヘキサンに、シクロヘキセン0.05gを添加した以外は、比較例2と同様の方法でスルホン化を行った。

【0071】この際、反応中に析出するスラリーは均一に分散しており、反応終了までに攪拌機が停止することはなかった。

【0072】また、スラリーは水やアルカリ性水溶液に完全に溶解した。得られた高分子電解質の分子量（Mw）は40万であった。

30 【0073】実施例3

リン酸トリエチル2.0gを添加した1,2-ジクロロエタン40gに、ポリスチレン（a）6.0gを添加して溶解させた。

【0074】次に、テルピネン0.03gを添加した後、同溶液を30℃に保ちながら、60%発煙硫酸7.7gを30分かけて滴下した。

【0075】滴下開始後、約10分で反応系中に多量のスラリーが発生したが、均一に分散しており、反応終了までに攪拌機が停止することはなかった。

40 【0076】また、スラリーは水やアルカリ性水溶液に完全に溶解した。得られた高分子電解質の分子量（Mw）は48万であった。

【0077】実施例4

実施例3と同様の方法により、テルピネンの代わりにメチルシクロヘキセン0.05gを用いてスルホン化を行った。

【0078】この場合も水やアルカリ性水溶液に完全に溶解するスラリーが得られ、その分子量（Mw）は45万であった。

50 【0079】比較例1と実施例1の結果より、予め脂環

式不飽和炭化水素（リモネン）が含有されているポリスチレン樹脂を原料として用いることで、高濃度でスルホン化を行うことができることがわかる。

【0080】また、比較例1の系に脂環式不飽和炭化水素を添加することで、実施例3、4のように、高濃度でスルホン化を行うことができることがわかる。

【0081】さらに、比較例2と実施例2の結果より、脂環式不飽和炭化水素をスルホン化反応系に添加することで、高濃度で安定してスルホン化を行うことが出来ることがわかる。

*【0082】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明のスチレン化方法によれば、ポリスチレン系樹脂から高分子電解質を高濃度で製造することが出来る。このため、高分子電解質の生産効率を大幅に向上させることが出来る。

【0083】また、本発明の方法は、使用済みとなった廃プラスチックに対しても適用することが出来るため、経済的効果が大きく、さらには資源の有効利用につながり、地球の環境保全に貢献する事が出来る。

* 10